

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-007942

(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.CI.

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/36

(21)Application number : 09-162249 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC

IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1997 (72)Inventor : IWAMOTO KAZUYA

FUJINO MAKOTO

TAKADA KAZUNORI

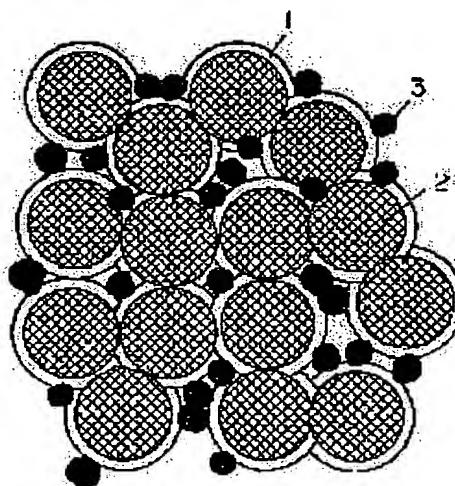
KONDO SHIGEO

(54) TOTAL SOLID LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce an increase of an internal resistance due to expansion and shrinkage of a battery during charging and discharging, enhance power collection properties, and improve charging and discharging cycle characteristics by a positive or negative material consisting of an active material covered with a lithium conductive polymer and a lithium ion conductive inorganic electrolyte powders.

SOLUTION: As an electrode material, there are employed a mixture of an active material powder 2 covered with a lithium ion conductive polymer 1 and a lithium ion conductive inorganic solid electrolyte 3. Thereby, even if the active substance expands and shrinks, elasticity of the lithium ion conductive polymer 1 absorbs volume change due to expansion and shrinkage, and the volume change of active substance powder including the lithium ion conductive polymer 1 covering the active substance is extremely small. As a result, contact properties of the lithium conductive inorganic solid electrolyte 3 and the lithium ion conductive polymer 1 are improved, and a conductive path of the lithium ion is always maintained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.07.2001

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-7942

(43)公開日 平成11年(1999)1月12日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 4/02
4/62
10/36

識別記号

F I
H 01 M 4/02
4/62
10/36

B
Z
A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-162249

(22)出願日

平成9年(1997)6月19日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 岩本 和也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 藤野 信

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 高田 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

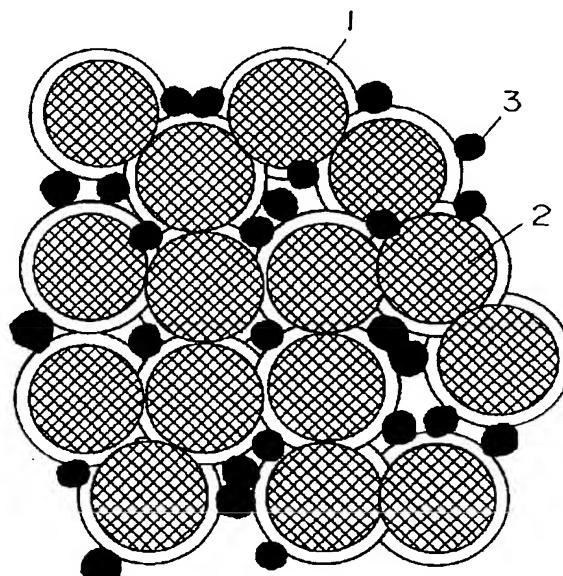
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 全固体リチウム電池

(57)【要約】

【課題】 正負極および電解質層よりなる電池構成群がすべて堅い固体からなるため、充放電サイクルの進行に伴って、活物質の膨張・収縮が繰り返されることにより、電極全体が膨張・収縮し、電気的接触が悪くなり、充放電容量が低下するといった課題があった。本発明は、優れた充放電サイクル特性を有する全固体リチウム二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウムイオン導電性ポリマーで被覆した活物質とリチウムイオン導電性無機固体電解質粉末とから成る電極を用いて全固体リチウム電池を構成することにより、ポリマーの弾性で活物質の膨張・収縮を抑制し、電池ペレットの体積変化を抑えられ、電気的接触の良い優れた充放電サイクル特性を有する全固体リチウム二次電池が得られる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と負極がリチウムイオン導電性固体電解質を挟んで対峙してなる全固体リチウム電池において、正極あるいは負極の少なくともいずれか一方の電極材料が、リチウムイオン導電性ポリマーで被覆した活物質と、リチウムイオン導電性無機固体電解質粉末から成る全固体リチウム電池。

【請求項2】前記リチウムイオン導電性ポリマー中に電子電導剤を分散させたことを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。

【請求項3】前記電子電導剤がケッテンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、金属粉末、金属被覆プラスティック粉末あるいは金属被覆ガラス粉末からなる群の少なくとも一つであることを特徴とする請求項1あるいは2のいずれかに記載の全固体リチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は全固体リチウム電池、特にその電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータ・携帯電話等のポータブル機器の開発にともない、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。特に、リチウム電池は、リチウムが小さな原子量を持ちかつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われている。

【0003】一方、これらの用途に用いられる電池は、電解質に液体を使用しているため、電解質の漏液等の問題を皆無とすることができない。こうした問題を解決し信頼性を高めるため、また素子を小型、薄型化するためにも、液体電解質を固体電解質に代えて、電池を全固体化する試みが各方面でなされている。特に先に述べたりチウム電池に関しては、そのエネルギー密度の高さのために、電池に異常が生じた際には電池が発火する等の恐れがある。そのため、電池の安全性を確保するために、不燃性の固体材料で構成される固体電解質を用いた全固体リチウム電池の開発が望まれている。このような電池に用いられる固体電解質としては、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、あるいはこれらの誘導体などが知られている。また、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}_i$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 等のリチウムイオン導電性硫化物ガラス状固体電解質や、これらのガラスにLiIなどのハロゲン化リチウム、 Li_2PO_4 などのリチウム酸素酸塩をドープしたリチウムイオン導電性固体電解質は、 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ の高いイオン導電性を有することから世界的にその物性を中心とした研究が行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】たとえば、全固体リチ

2

ウム電池は正極／固体電解質／負極の3層構成のペレットを粉末成型法により構成し、従来のコイン型電池ケースあるいはボタン型電池ケースに挿入し、その周囲をかじめ封口して作製される。このような全固体リチウム電池においては、正負極および電解質層よりなる電池構成群がすべて堅い固体からなるため、活物質粒子間の接合が悪くイオン伝導路の確保が難しく、内部抵抗が高くなる。特に二次電池の場合、充放電サイクルの進行に伴って、電極中の活物質の膨張・収縮が繰り返されることにより、電極全体が膨張・収縮し、ケースあるいは封口板との接触不良が生じたり、あるいは電極中での粒子間の接合が弛緩しやすい。このため電池構成材料間の接合状態の悪化により、充放電容量が低下するといった課題を有していた。

【0005】本発明はこのような従来の課題を解決するものであり、充放電時における電池の膨張・収縮に伴う内部抵抗の増加を低減するとともに、集電性を高め、優れた充放電サイクル特性を有する全固体リチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明の全固体リチウム電池は、正極あるいは負極の少なくともいずれか一方の電極材料として、リチウムイオン導電性ポリマーで被覆した活物質と、リチウムイオン導電性無機固体電解質粉末とを混合してなる電極材料を用いたものである。上記構成では、リチウムイオン導電性ポリマーの弾性により、充放電時における電極中の活物質の膨張・収縮による粒子間の接合の弛緩を抑制し、電池ペレットの体積変化を抑えることができる。

【0007】さらに、リチウムイオン導電性ポリマー中に電子電導剤を分散させることでイオン的にも電子的にも安定した接合を実現させるものである。

【0008】これにより、電極の体積変化が小さく、電池ペレットの正極及び負極と集電体との間に十分な電気的接触が得られる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、正極あるいは負極の少なくともいずれか一方の電極材料として、リチウムイオン導電性ポリマーで被覆した活物質と、リチウムイオン導電性無機固体電解質粉末から成る電極材料を用いたものであり、正極活物質または負極活物質の少なくともいずれか一方をリチウムイオン導電性ポリマーで被覆し、十分乾燥させた後、粉碎し、リチウムイオン導電性無機固体電解質粉末と混合・成形し、電極とする。このことにより、充放電時に活物質が膨張・収縮した際にその体積変化をポリマー層で吸収し、イオン伝導経路を確保する。

【0010】また、このように予め活物質をリチウムイオン導電性ポリマーで被覆する構成法をとった場合、ポリマーを溶解するための有機溶媒は活物質被覆後取り除

50

かれるため、無機固体電解質と直接接触することなく、有機溶媒に対して極めて不安定な無機固体電解質でも用いることができる。

【0011】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のリチウムイオン導電性ポリマー中に電子電導剤を分散させたものであり、イオン伝導経路を確保すると同時に、電子電導経路も確保する。

【0012】請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の電子電導剤としてケッテンブラック、アセチレンブラック、金属粉末、金属被覆プラスティック粉末、金属被覆ガラス粉末からなる群の少なくとも一つとしたものであり、リチウムイオン導電性ポリマーに高い電子電導性を付与する材料である。

【0013】以下、本発明の実施の形態について図1から図4を用いて説明する。

(実施の形態1) 図1はリチウムイオン導電性ポリマー1で被覆した活物質粒子2とリチウムイオン導電性無機固体電解質3を混合して作製した電極構造の模式図を示したものである。

【0014】図1においてリチウムイオン導電性ポリマー1で被覆した活物質粒子2と、リチウムイオン導電性無機固体電解質3を混合し、電極を作製することにより、活物質が膨張・収縮した場合にでもリチウムイオン導電性ポリマー1の弾性が、膨張・収縮による体積変化を吸収することで、活物質を被覆したリチウムイオン導電性ポリマー1まで含めた活物質粒子の体積変化が極めて小さくなる。その結果、リチウムイオン導電性無機固体電解質3とリチウムイオン導電性ポリマー1の接触性が良く、リチウムイオンの導電経路が常に保たれる。

【0015】また、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)や二硫化チタン(TiS_2)などのリチウムイオンが層間に挿入・脱離する層状化合物5を活物質として用いた場合、そのイオン伝導経路に異方性があるため、図4に示したようにリチウムイオン7が挿入・脱離する位置にリチウムイオン7の伝導経路であるリチウムイオン導電性無機固体電解質6がなければリチウムイオン7の活物質中への挿入あるいは脱離が起ららず、活物質の利用率が低いものとなる。これに対して本発明によれば図3に示したように挿入・脱離が困難な位置にリチウムイオン導電性無機固体電解質6が存在しても層状活物質5を被覆したリチウムイオン導電性ポリマー8層がリチウムイオン7の伝導経路となり、リチウムイオンの挿入・脱離が起こる。

【0016】(実施の形態2) 図2は実施の形態1のリチウムイオン伝導性ポリマー1層に電子電導剤4を分散させた電極の模式図である。これにより、活物質間のあるいは活物質-集電体間の電子電導性を実施の形態1より向上させたものである。

【0017】電子導電剤はニッケル、鉄、金、銀または白金などの金属粉末や、これら金属で被覆した樹脂製マ

イクロビーズあるいはガラス製マイクロビーズなどの金属被覆プラスチック粉末あるいは金属被覆ガラス粉末、またはアセチレンブラックやケッテンブラック、黒鉛などの炭素材料が好ましく用いられる。

【0018】

【実施例】次に、本発明の具体例を説明する。

【0019】(実施例1) ポリエチレンオキサイド3.96gをアセトニトリル50mLに溶解し、該溶液中に過塩素酸リチウムを2.13gを加えて溶解させ、リチウムイオン導電性ポリマー溶液とした。次いで、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)3gに該ポリマー溶液を4.5g加え、十分混合を行った後、真空中60°Cで乾燥させた。乾燥後、粉碎し Li_2PO_4 - $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ガラス状固体電解質粉末2gと十分混合し、正極合剂とした。

【0020】一方、該ポリマー溶液2gを Li_2PO_4 粉末6gに加え、十分混合を行った後、真空中60°Cで乾燥させた。乾燥後、粉碎し Li_2PO_4 - $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ガラス状固体電解質粉末1gと十分混合し、負極合剤とした。

【0021】 Li_2PO_4 - $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ガラス状固体電解質粉末を直径16.8mmのペレットに加圧成形した後、そのペレットの一方に該固体電解質粉末と正極合剤を加えて予備成型した。次いで固体電解質層を挟んで対向する他方の面に負極合剤を加えて一体成型を行い、全固体リチウム二次電池ペレットを構成した。

【0022】該ペレットを2016サイズ(直径20mm、厚さ1.6mm)のコイン型電池ケースに入れて封口し、本発明の全固体リチウム二次電池Aを得た。

【0023】また、正極にリチウムイオン導電性ポリマーで被覆していない正極活物質を用いた以外は全固体リチウム二次電池Aと同様に電池Bを、負極にリチウムイオン導電性ポリマーで被覆していない負極活物質を用いた以外は全固体リチウム二次電池Aと同様に電池Cを構成した。

【0024】比較例として、リチウムイオン導電性ポリマーで被覆していない正極活物質および負極活物質を用いた以外は上記実施例1と同様の方法により、放電電気容量が等しくなるように活物質を秤量して全固体リチウム二次電池Xを構成した。

【0025】得られた全固体リチウム二次電池A～C、およびXの充放電を行った。リチウムイオン導電性ポリマーによる被覆の有無によって作動中の分極の度合いが異なるため、電圧制御の定電流法にて充放電を行った。

【0026】図5に全固体リチウム二次電池AおよびXの充放電曲線を示す。この結果、リチウムイオン導電性ポリマーで被覆した活物質を用いた全固体リチウム二次電池A～Cの方がXと比べ活物質利用率が高められ、大きな放電電気量を得ることが可能となった。さらに、正極、負極とともにリチウムイオン導電性ポリマーで被覆し

5

た活物質を用いた全固体リチウム二次電池Aが最も大きな放電容量が得られた。

【0027】また、図6に全固体リチウム二次電池AおよびXのサイクル特性を示す。この結果、リチウムイオン導電性ポリマーで被覆しない全固体リチウム二次電池Xの場合、初期に大きな容量劣化が認められ、その後も徐々に容量劣化が起こっているが、リチウムイオン導電性ポリマーで被覆した正、負極活物質を用いて構成した*

6

*全固体リチウム二次電池Aは500サイクルまで進行しても極わずかな容量劣化が認められるのみであった。

【0028】さらに、全固体リチウム二次電池A～C、およびXの電池厚さ、および内部抵抗を測定した。その結果を(表1)に示す。

【0029】

【表1】

電池	リチウムイオン導電性ポリマーの被覆		電池厚さ (mm)			内部抵抗 (Ω)	
	正極活物質	負極活物質	組立直後	初期充電後	500サイクル充電後	組立直後	500サイクル充電後
A	有り	有り	1.59	1.60	1.61	230	240
B	有り	無し	1.59	1.63	1.64	240	265
C	無し	有り	1.59	1.61	1.63	240	265
D	有り (導電剤含有)	有り (導電剤含有)	1.59	1.60	1.60	200	208
X	無し	無し	1.59	1.67	1.70	280	340

【0030】(表1)より、従来の活物質を用いた電池Xでは、組立直後と500サイクル目の充電完了後では、電池の厚さが0.11mmも増加しているのに対し、正負極ともポリマーで被覆した活物質を用いた電池Aでは0.02mmとほとんど変化がなかった。また、内部抵抗も従来の電池Xでは60Ωの増加があったのにに対し、電池Aでは10Ωとほとんど変化はなかった。また、正負極のいずれかにポリマーで被覆した活物質を用いた電池BおよびCでは、組立直後と500サイクル目の充電完了後の電池厚さの増加は0.04～0.05mmであり、内部抵抗の増加も25Ωと電池Aよりは大きい値であった。

【0031】本実施例に依ればサイクル劣化が極めて小さく、利用率が高く、また、サイクルによる電池寸法変化ならびに内部抵抗の変化が小さな全固体リチウム二次電池を構成することができる。

【0032】(実施例2)リチウムイオン導電性ポリマー溶液を調製する段階でアセチレンブラックを0.2g添加した以外は実施例1の全固体リチウム二次電池Aと同様にして全固体リチウム二次電池Dを構成した。得られた全固体リチウム二次電池Dを実施例1と同様の条件で充放電した。

【0033】図5に充放電曲線を示した。リチウムイオ

ン導電性ポリマーに電子導電剤のアセチレンブラックを添加することで作動中の分極が全固体リチウム二次電池Aに比べてさらに小さくなり、電圧制御の定電流法で充放電を行った場合、さらに活物質利用率が高められ、大きな放電電気量を得ることが可能となった。

【0034】また、図6にサイクル特性を示したが、電子導電剤を含有したリチウムイオン導電性ポリマーで被覆した活物質を用いて構成した全固体リチウム二次電池は500サイクルまで進行しても全く容量劣化が認められないことがわかった。

【0035】また、本実施例による全固体リチウム二次電池Dの電池厚さ、および内部抵抗を測定し、その結果を(表1)に示す。

【0036】(表1)より、組立直後と500サイクル目の充電完了後では、電池の厚さ変化が0.01mm、内部抵抗差も8Ωと電池Aよりさらに変化が小さくなつた。

【0037】本実施例に依ればサイクル劣化が極めて小さく、利用率が高く、また、サイクルによる電池寸法変化すなわち内部抵抗の変化が小さな全固体リチウム二次電池を構成することができる。

【0038】なお、本発明の実施例においては、リチウムイオン導電性無機固体電解質としてX-Li₂S-S

50

i-S_x、固体電解質ガラスのXがリン酸リチウム(Li_xP₂O₅)の場合についてのみ説明を行ったが、Xが無い場合、あるいは酸化リチウム(Li₂O)、硫酸リチウム(Li₂SO₄)、炭酸リチウム(Li₂CO₃)、ホウ酸リチウム(Li₂BO₃)等他のリチウム酸素酸塩の場合についても同様の効果が得られることは自明であり、Xがリン酸リチウムの場合にのみ限定されるものではなく、さらにリチウムイオン導電性無機固体電解質としてはこれらの硫化物を主体とする非晶質のもののはかに、結晶性酸化物系リチウムイオン導電性無機固体電解質であるLi_{1-x}Si_{1-x}P_{0.5}O₄、Li_{1-x}V_{0.5}S_{1-x}O₄やLiTi₂(PO₄)₃、や酸化物を含んだ非晶質性のリチウムイオン導電性無機固体電解質Li_xX-Li_{1-x}S-Li_{1-x}O-P₂O₅-S_x(X=LiI, LiBr)などを用いることも可能である。しかしながら固体電解質の高いイオン導電性と高い電気化学的安定性を実現するためにはこれらの硫化物を主体とする非晶質の物が特に好ましい。

【0039】また、本発明の実施例における全固体リチウム電池の負極材料としてインジウムを用いて説明を行ったが、金属リチウム、アルミニウム、スズなどのリチウムと合金化しやすい金属、あるいはリチウム合金、さらに遷移金属酸化物、遷移金属硫化物などを用いても同様の効果が得られ、本発明における実施例にのみ限定されるものではない。

【0040】また、本発明の実施例における全固体リチウム電池の正極材料としてコバルト酸リチウムを用いて説明を行ったが、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等他の遷移金属酸化物や二硫化チタン、二硫化モリブデン等の遷移金属硫化物を用いても同様の効果が得られ、本発明における実施例にのみ限定されるものではない。

【0041】また、本発明の実施例におけるリチウムイオン導電性ポリマーとしてポリエチレンオキサイドにLiClO₄を溶解した物を用いたが、支持塩としてはLi⁺

* LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiPF₆等も用いることができる。また、ポリマーも他のポリアルキレンオキシド(-CH₂-O-)やポリアセチレンなどのオレフィン系高分子などでも用いることができ、本発明における実施例にのみ限定されるものではなく、比較的高いイオン伝導度を有するポリアルキレンオキシドが特に好ましく用いられる。

【0042】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方をリチウムイオン導電性ポリマーで被覆することにより活物質の体積変化を吸収すると同時にイオン伝導経路の安定化がはかれるといった有利な効果が得られる。

【0043】さらに、ポリマー中に電子電導剤を分散せしめることによって電子電導経路の安定化をも併せ持つことができ、極めて内部抵抗の小さな全固体リチウム二次電池の構成が可能となる。

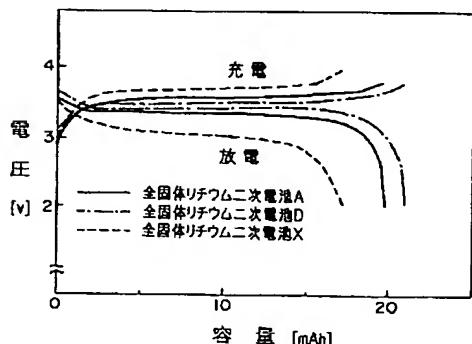
【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明の一実施の形態による電極の模式図
- 【図2】本発明の一実施の形態による電極の模式図
- 【図3】本発明の一実施の形態によるリチウムイオン伝導経路を示す模式図
- 【図4】従来のリチウムイオン伝導経路を示す模式図
- 【図5】全固体リチウム二次電池の充放電曲線を示す図
- 【図6】全固体リチウム二次電池のサイクル特性曲線を示す図

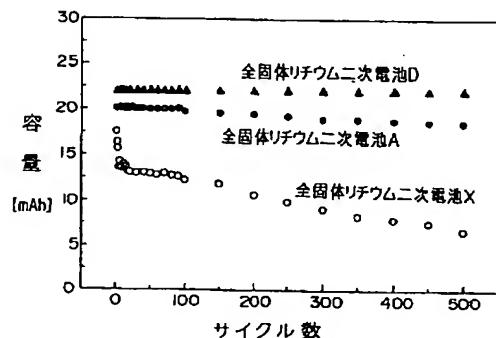
【符号の説明】

- 1 リチウムイオン導電性ポリマー
- 2 活物質粒子
- 3 リチウムイオン導電性無機固体電解質
- 4 電子電導剤
- 5 層状活物質
- 6 リチウムイオン導電性無機固体電解質
- 7 リチウムイオン
- 8 リチウムイオン導電性ポリマー

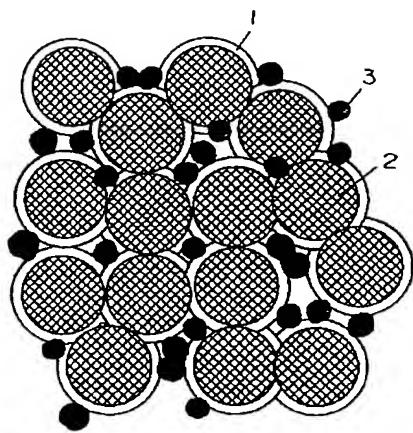
【図5】



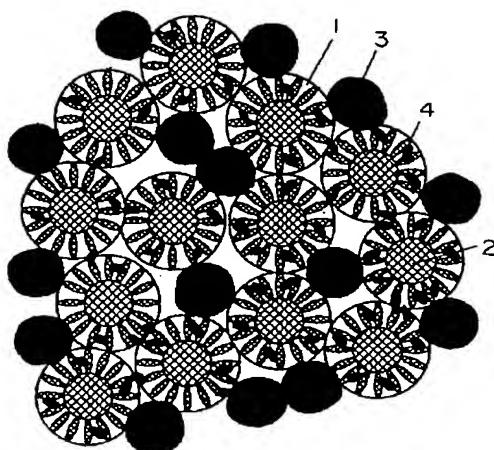
【図6】



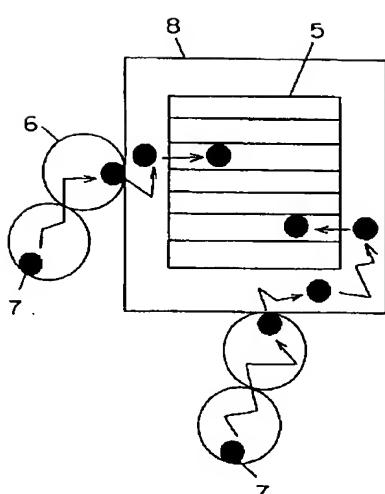
【図1】



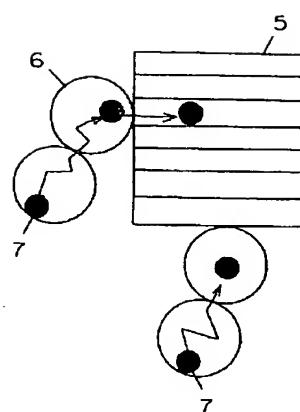
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 繁雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内